

全球铯矿资源现状及其综合利用技术分析

张晓伟^{1,2}, 辛天宇¹, 刘佳兴¹, 欧阳江城^{1,2}, 张万益³, 王红静⁴

1. 赤峰学院 资源环境与建筑工程学院地质矿产研究所, 内蒙古 赤峰 024000;
2. 赤峰学院 内蒙古国土空间规划与灾害应急管理重点实验室, 内蒙古 赤峰 024000;
3. 中国地质调查局 发展研究中心, 北京 100037;
4. 赤峰市林业和草原局 红山区分局, 内蒙古 赤峰 024005

中图分类号: TD983 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)05-0007-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.05.001

摘要 铯作为一种非常贵重的稀有碱性金属, 广泛应用于传统领域中化工、生物、医药、物理、电子器件和特种玻璃等产业, 以及新兴领域中航空航天、新型能源和信息科学等产业。全球铯矿资源主要分布在澳大利亚、加拿大、纳米比亚和津巴布韦等国。美国、日本和德国则是全球最主要的铯矿资源消费国, 其在新兴领域中的应用占比较高。与此不同的是铯矿在我国作为非优势矿产, 在开发利用程度和二次回收利用方面也远落后于美国、日本、德国等, 且主要应用于传统领域行业。目前全球铯的提取主要集中于固体矿产中, 但随着工业技术的发展, 液体矿产将成为未来开发重点, 目前固体铯矿资源提取工艺主要包含酸法浸取、碱分解法、离子交换法以及沉淀法等。针对我国铯矿资源开发中存在的一些问题, 为了保证我国铯矿资源产业链的可持续健康发展, 提出要加强全球铯矿资源产业和技术信息交流, 提高铯矿资源采、选、冶、深加工环节技术水平并扩大应用领域, 鼓励我国企业参与全球并购和布局铯金属产业链等建议。

关键词 铯矿; 关键矿产; 资源现状; 综合利用技术

1 引言

1860年, 铯首次在矿泉水中被罗伯特·本森和古斯塔夫·基尔霍夫发现, 其具有银白色-银金色光泽^[1]。铯作为非常贵重的稀有碱性金属, 在自然界中主要以化合物的形式分布在铯榴石、锂云母、海水、盐卤水和地下热泉中。铯因为具有独特的物理和化学性质, 如低熔点(28.4℃)、质软、易延展、优良光电特性、化学活泼性等, 在国防军工(如夜视成像等)、航空航天(如离子推动发动机等)、通讯行业(如5G、离子云通信等)、新型能源行业(如磁流体发电材料等)、生物化学和医药行业(如安眠药、镇定剂及治疗癫痫病等药剂)、特种玻璃、催化剂行业(如铯钒催化剂等)等领域得到广泛应用^[2]。由于铯金属价格昂贵、产量较其他大宗矿产较少、市场需求量不大等原因, 受关注度不高, 国内外对其研究资料较少。

虽然近年来很多专家学者和机构对铯的性质、用途、提取分析工艺、应用技术以及铯矿产的形成等方面进行了分析研究, 但是缺乏系统性综合研究^[3-5]。本文基于前人的研究, 通过收集资料, 系统探讨国内外铯矿分布特征、供需关系及其资源综合利用现状(选冶技术和二次资源回收), 进而为我国铯矿资源产业链良性发展提出对策建议, 促进国家战略性新兴产业发展。

2 铯矿资源概况

2.1 全球铯矿资源

铯榴石作为自然界中铯含量最高的矿物, 常与锂云母、锂辉石和铌钽矿物等共生于花岗伟晶岩中, 此外在盐湖卤水中也含有铯^[6]。伟晶岩型铯矿是目前唯一的可经济开发利用的铯矿资源, 根据伟晶岩中锂-铯-铷矿物含量折合氧化铯预估全球铯储量至少在20

收稿日期: 2021-08-08

基金项目: 国家重点计划课题(2018YFC0603702); 赤峰学院重点实验室建设项目(CFXYZD202006)

作者简介: 张晓伟(1989-), 男, 内蒙古赤峰人, 博士, 讲师, 主要从事花岗质岩浆作用与成矿研究, E-mail: zhangxw1016@163.com。

通信作者: 欧阳江城(1970-), 男, 内蒙古赤峰人, 副教授, 主要从事自然资源大数据研究, E-mail: 13948766383@163.com。

万 t 以上,且主要分布于澳大利亚、加拿大、纳米比亚和津巴布韦等国家(表 1),其中加拿大(8 万 t)、津巴布韦(6 万 t)、纳米比亚(3 万 t)占全球储量占的 85% 以上^[7-8]。全球比较著名的铯矿(花岗伟晶岩型)主要有 Tanco、Bigwhopper、Whabouchi、Kings Mountain、Bikita、Rubicon、Manono – Kitotolo、Kenticha、Taghawlor、Zavatsinskoe、Wodginaa、Pilgangoorla、Greenbushes、Bald 和 Deans 等^[9]。盐湖卤水型重要产地主要有俄罗斯东西伯利亚盐湖、美国索尔顿盐湖、阿塞拜疆油田水、卡兹别克地热水、新西兰怀拉基地热水、新西兰多林纳温泉水和日本马温泉水。

表 1 全球铯储量

Table 1 Global cesium reserves

矿床类型及地区(伟晶岩)		氧化铯/万 t		
		锂云母中	铯榴石中	总计
1	加拿大	0.30	7.70	8.00
2	美国	0.06	0.14	0.20
3	巴西	0.03	0.17	0.20
4	阿根廷和玻利维亚	0.01	0.04	0.05
5	津巴布韦	3.00	3.00	6.00
6	纳米比亚	1.50	1.50	3.00
7	乌干达和莫桑比克	0.02	0.03	0.05
8	扎伊尔	0.01	0.07	0.08
9	印度	0.02	0.03	0.05
10	澳大利亚	0.03	0.17	0.20
11	法国		0.02	0.02
12	瑞士		0.05	0.05
13	葡萄牙	0.02	0.08	0.10

由于铯的价格比黄金的价格还要昂贵,所以铯的消费量基本按照需求量来生产,全球主要消费国家是美国、日本和德国,其消费量约 1.6 万 t 以上(以氧化铯计)。由于铯独特的性质,在传统领域中用途主要是原子钟、催化剂、化学试剂、电解质、摄像管、高压汞灯、闪烁计数器、分析化学、生物工程、医药、光学玻璃等,在新兴领域主要用于航空(离子推动发动机)、新能源(磁流体发电机)、导弹、宇宙飞船、热离子发电、太阳能电池、LED、激光器、光电探测器、玻璃陶瓷、DNA 分离以及信息产业等^[17]。国际上美国、日本和德国等发达国家的应用消费量在高科技领域(包含高端催化剂)占比高达 80%,传统领域占比较少。高科技领域中国防军工和航天航空等行业的消费量远超我国,且在高科技领域消费量逐年递增(图 1)。全球的铯产品

市场主要是美国,已经形成完整健全的铯产业链,其次是德国、日本、加拿大和中国^[10]。

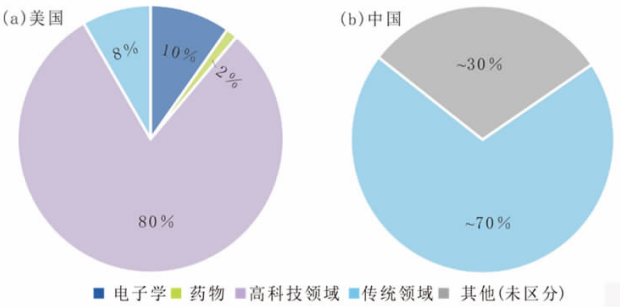


图 1 美国和中国铯矿资源主要消费领域
Fig. 1 Consumption areas of cesium in China and America

2.2 中国的铯矿资源

中国的花岗伟晶岩型铯矿主要分布在江西宜春、江苏苏州、湖南郴州、湖南衡阳、四川康定、四川金川、四川石渠、新疆阿尔泰可可托海、广东北部等地区。盐湖卤水型主要分布在西藏扎布耶茶卡、青海茶卡、青海柯柯、青海昆特依、青海察尔汗、青海大小柴旦等盐湖以及四川自贡和湖北江汉平原等地区地下卤水中。其中江西宜春、石场和新疆阿尔泰可可托海伟晶岩型(锂云母和铯榴石)铯矿资源储量,居全国第一,两地区储量占全国的 50% 以上;盐湖型(地下热水)铯资源,现已发现储量四川威远地区居全国第一(表 2)。整体来说我国铯矿资源较缺乏,且均为伴生矿床,矿石品质较差,经济可行性较低,而且开发利用企业主要依赖于进口国外高品质矿石。

表 2 我国已查明铯矿储量^[11-12]

Table 2 The reserves of cesium have been explored in China

地区	含铯载体	含 Cs/%	Cs 金属含量/万 t
江西宜春	锂云母	0.068 9 ~ 0.019 1	2.298 2
石场	锂云母		2.162 5
新疆可可托海	铯榴石	21.2	0.009 2
湖南	锂云母	0.007	0.205 0
河南	锂云母	0.28 ~ 0.073	0.008 2
西藏扎布耶湖	盐湖		0.102 9
西藏羌唐			0.464 0
四川威远	气田水		2.420 0

虽然我国铯矿资源的开采和冶炼技术水平与世界发达国家差距不大,也能生产出大多数铯盐产品,但是深加工技术水平远落后于发达国家,比如美国、日本和德国等。目前我国每年铯矿资源的消费量约 500 t(折

合氧化铯),与美国和日本等西方国家开发利用水平差距较大(约为 1/30),且我国铯应用领域主要集中在传统工业领域中的催化剂、化学试剂、放射源、光学仪器 and 烟花等产业(图 1)。虽然我国铯矿资源在传统领域的应用占比仍逐年增加,但是高端应用领域与美国和日本等发达国家差距仍然较大(表 2)。扩大铯资源在新兴领域中的应用,建设铯新材料产业基地,加强铯资源应用技术研发利用,已迫在眉睫^[12-15]。

2.3 我国铯供需趋势

我国的铯矿资源虽然远景储量较大,铯矿资源量在全球排名靠前,但基础储量较少,且均属伴生矿产资源,矿石品质较差,开发成本较高。所以现在我国铯矿生产研发企业(比如江西东鹏新材料有限公司、江西赣峰锂业有限公司、新疆有色金属研究所、新疆威仕达股份有限公司、上海试验试剂、武汉百杰瑞新材料有限公司、四川国理锂材料有限公司和广州晶阳能源科技有限公司等)的铯矿石主要依赖于进口,矿源主要来源于津巴布韦的 Bikita 和加拿大的 Tanco 等矿区。2019—2020 年我国的铯矿石(折合氧化铯)需求量维持在 500 t 左右,在传统催化剂以及电子仪器等行业保持稳中有增,随着国防军工、航空航天、5G 通信、量子科技、生物医药、精细化工、深部钻井、防火材料以及催化剂等领域的发展,我国铯矿(氧化铯)需求量在未来 5—6 年内(2022—2027 年)会不断递增,使用的范围也会越来越大(图 2)。另外根据全球铯市场应用分析,催化剂领域的扩大应用将会推动铯消费量在全球范围内出现增长。

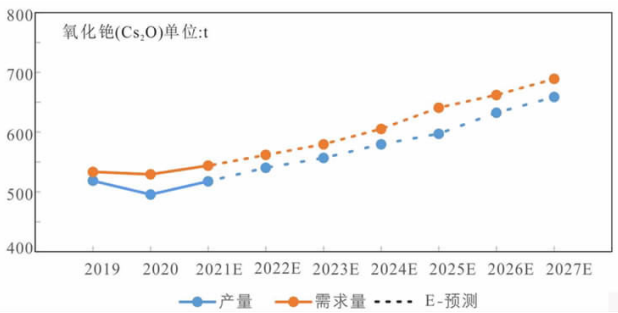


图 2 2019—2027 年我国氧化铯供给情况
Fig. 2 The supply of Cesium oxide in China from 2019 to 2027

3 铯资源综合利用

3.1 铯矿选冶技术

目前铯资源的提取来源主要分为两类:固体矿产和液体矿产。固体矿产中碱性(花岗)伟晶岩型铯矿资源(铯榴石、锂云母等)、铯硅华石、光卤石矿石等经过粉碎,主要采用反浮选或正浮选法,少量用电选和重

选法初步富集,然后用湿法提取铯效果较佳。液体矿产如盐卤水和热泉等含铯品位较低,通常采用吸附法和萃取法。经过初步富集的铯资源利用酸法浸取(盐酸法、硫酸法、氢氧酸法、氯锡酸盐法等)、碱分解法(碳酸钠烧结法、氧化钙—氯化钙烧结法、氯化钙—氯化铵烧结法等)以及沉淀法等冶炼提纯,生产出各种铯的化合物(碘化铯、氟化铯、溴化铯、氯化铯、碳酸铯、硫酸铯、硝酸铯、甲酸铯、醋酸铯、铬酸铯)。铯的化合物在还原环境下利用电解法、真空热电解法、热分解法、沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法、挥发法、膜法和相分离法等最终生产金属铯产品(图 3)^[13-15]。

由于铯与其他碱金属物化性质相似,所以分离和提纯铯通常较为困难。但到目前为止,由于固体矿产(铯榴石和锂云母矿石等)铯品位较高,所以从其中提取铯仍然占据主导地位,其缺点是工艺流程较为复杂、能耗和成本均较高。虽然盐卤水(热泉)中铯含量低,但从其中提取铯工艺流程简单、能耗低和成本低,随着工业技术的不断发展,液体铯矿产可能是未来提取铯资源的主要来源^[16-17]。

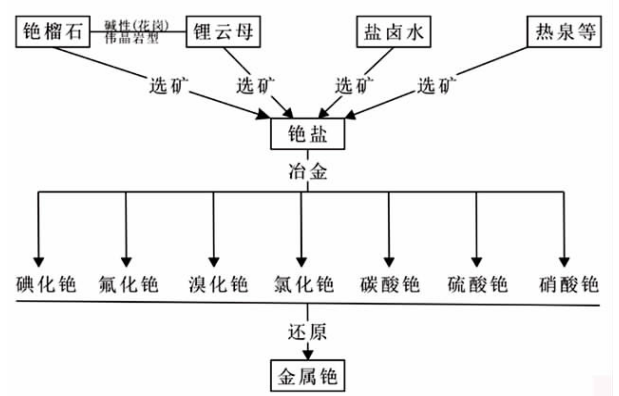


图 3 铯产业链
Fig. 3 Cesium industry chain diagram

3.2 铯资源二次回收提取技术

与其他有色金属、贵金属和黑色金属等相比,稀有碱性金属铯的市场规模较小,但是应用范围愈来愈广,新兴应用领域对金属铯需求量越来越大。然而铯资源的二次回收利用往往被忽视,所以铯资源的二次回收应用案例较少。其中铯化合物中甲酸铯因为具有无固相、润滑性、腐蚀性低和环保等特点,常被用来作为钻井液使用,钻井勘探完毕后,经过筛分、离心分离、化学处理、重力沉降和储存等步骤被回收(回收率 80% ~ 85%)返回钻井作业再用^[18]。近年来,还有通过火法工艺、湿法综合回收工艺、合金工艺、密渣综合利用技术和水处理工艺等,从钢铁、有色冶金和化工等行业的

固体废弃物和液体废弃物中高效回收铯资源^[19]。

4 结论与建议

4.1 主要结论

根据前文对全球铯矿资源分布特征、应用领域特点及其资源综合利用技术等分析,可以得出以下结论:

(1)全球铯矿分布不均衡,无独立矿床,主要与其他金属矿物伴生(共生),集中分布在澳大利亚、加拿大、纳米比亚和津巴布韦等国家。我国的铯矿资源分布集中在江西宜春、新疆阿尔泰可可托海、四川康定、西藏扎布耶茶卡和青海茶卡等地区。

(2)全球铯矿资源消费国家主要是美国、日本和德国等,其应用领域主要集中于新兴领域(尤其高科技领域需求量日益增加)。目前我国铯资源应用主要集中在传统领域,虽然传统领域应用占比逐年增加,然而高端应用领域与美国、日本等发达国家差距仍然较大。

(3)我国的铯矿资源主要依赖于进口,伴随着我国科技进步以及高科技领域的崛起(航空航天、5G 通信等),未来几年我国对铯资源的需求量会逐年增加。

4.2 建议

从铯矿资源的分布特征和资源综合利用特点来看,我国的铯矿资源储量虽然远景储量多,但是可以利用的少,随着铯消耗量扩大,对外依赖度将逐年增加。铯资源应用方面与美日等发达国家相差较大,开采、冶炼和深加工环节的技术水平相对落后,应用领域主要集中在低端传统领域,新兴领域(高科技领域)制造能力严重不足^[20-24]。

针对铯资源应用中存在的一些问题,为保障国家铯资源相关产业链高质量发展,本文提出以下建议:

(1)铯矿资源应用前景广泛,其市场用量逐年增加。为保证我国铯矿资源安全,鼓励我国企业参与全球并购,布局小(稀有)金属产业链。铯矿资源开发提取由原来的固体矿产(铯榴石和锂云母矿石等)向液体矿产(盐卤水、地下热水和海水等)转变,因为液体矿产(盐卤水、地下热水、海水等)开发利用成本更低、工艺更简单。

(2)提高铯矿资源采、选、冶和深加工环节技术水平,不断扩大其应用领域。在传统应用领域创新的基础之上,加强铯资源在战略性新兴产业中或高科技领域中的应用开发,追赶或缩小与美国、日本等国家的差距。通过促进产业链(采、选、冶和深加工)协同发展,推动新工艺和新材料研制,进而提升我国铯矿资源应用在国际上的竞争力。

(3)跟踪全球铯资源产业链发展,加强全球铯资

源产业信息、学术和技术信息等交流,推动产、学、研相结合,进而推动我国铯资源的健康发展,使铯资源产业链形成优化布局。

参考文献:

- [1] 中国大百科全书编辑部. 中国大百科全书[M]. 北京:中国大百科全书出版社,2011:11.
- [2] Buttermann W C, Brooks W E, Reese R G. Mineral Commodity Profiles: Cesium[R]. Virginia:2004
- [3] 邢鹏. 花岗岩型铷矿资源综合利用的基础研究[D]. 北京:北京科技大学,2020.
- [4] 张利珍,张永兴,张秀峰,等. 采用硫酸熟化—水浸工艺从锂云母中提取铷铯[J]. 有色金属(冶炼部分),2019,39(4):39-42.
- [5] 刘力. 中国铷铯资源、技术现状[J]. 新疆有色金属,2013(S1):165-170+172.
- [6] 董普,肖荣阁. 铯盐应用及铯(碱金属)矿产资源评价[J]. 中国矿业,2005,14(2):30-34.
- [7] USGS. Historical statistics for mineral and material commodities in the United States[EB/OL]. (2021-01-29)[2021-07-30]. <http://minerals.usgs.gov/>.
- [8] USGS. Mineral commodity summaries 2021[M]//Mineral Commodity Summaries. Reston, VA, 2021:200.
- [9] SCHULZ K J, DEYOUNG J H, JR. SEAL R R II, et al. Lithium[R] Bradley DC, Stillings LL, Jaskula BW, et al. Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply. Reston; U.S. Geological Survey, 2017.
- [10] 中国有色金属工业协会. 有色金属系列丛书—中国锂、铷、铯[M]. 北京:冶金出版社,2013:97.
- [11] 郭秀红,郑绵平,刘喜方,等. 西藏盐湖卤水铯资源及其开发利用前景[J]. 盐业与化工,2007,37(3):8-13.
- [12] 刘力. 铷铯发展与思考[J]. 新疆有色金属,2013(6):46-50.
- [13] 孙海霞,宝英莲,曹红翠,等. 青海盐湖卤水铷铯资源及分析方法研究进展[J]. 广东化工,2012,4(39):11-13.
- [14] 曹冬梅,张雨山,高春娟,等. 提铷技术研究进展[J]. 盐业与化工,2011,40(1):44-47.
- [15] 刘泽宇. 铯的溶剂萃取及富集分离方法研究[D]. 北京:中国科学院大学,2018.
- [16] 刘明明. 从卤水中萃取法提取铷铯的应用基础研究[D]. 天津:天津科技大学,2015.
- [17] 杨张琴. 重稀碱金属铷、铯化合物的合成与结构表征研究[D]. 西安:陕西师范大学,2008.
- [18] 史凯娇,徐同台. 甲酸铯/钾无固相钻井液和完井液研究[J]. 石油钻探技术,2011,39(2):73-76.
- [19] 廖洪强. 2018. 高温钢渣余热回收及尾渣资源化利用技术开发[C]//钢铁流程绿色制造与新技术交流论文集. 北京:32-48.
- [20] 郭宁,赵武壮,任卫峰,等. 铷铯行业开辟新纪元[J]. 中国有色金属,2013(15):44-45.
- [21] 王晨雪. 铷铯资源开发利用浅析[J]. 新疆有色金属,2017(6):55-56.
- [22] 钱军林. 铷铯资源应用随科技进步不断扩大[J]. 中国有色金属报,2016(4):1-3.
- [23] 刘艾琪,马晓敏. 蝶变之路缘何“铯”彩纷呈[N]. 中国矿业报,2021-07-09.
- [24] 黄鹏,刘爽,李健,等. 溶剂萃取法从浸出液中分离铷铯试验研究

[J]. 矿冶工程,2020,40(1):85 – 87.

Analysis on the Current Situation of Global Cesium Resources and its Comprehensive Utilization Technology

ZHANG Xiaowei^{1,2}, XIN Tianyu¹, LIU Jiaying¹, OUYANG Jiangcheng^{1,2}, ZHANG Wanyi³, WANG Hongjing⁴

1. Institute of Geology and mineral resources, School of Resources, Environment and Architectural Engineering, ChiFeng University, Chifeng 024000, Inner Mongolia, China;
2. Laboratory of National Land Space Planning and Disaster Emergency Management of Inner Mongolia, ChiFeng University, Chifeng 024000, Inner Mongolia, China;
3. Development of Geological and Research Center, China Geological Surveys, Beijing 100037, China;
4. Hongshan Branch of Chifeng forestry and grassland Bureau, Chifeng 024005, Inner Mongolia, China

Abstract: As a very valuable rare metal mineral, it was widely used in traditional fields of chemical engineering, biology, medicine, physics, electronic devices and emerging fields of aviation, energy, information science and other industries. Cesium mineral resources in the world are mainly distributed in Australia, Canada, Namibia, Zimbabwe and other countries. The United States and Japan are the world’s most important consumers of cesium resources. Their development and utilization accounts were a high proportion in emerging fields. As a non – dominant mineral, cesium resources of China lags far behind the United States, Japan and other countries in terms of development and utilization degree and secondary recycling. It is mainly used in traditional fields and industries. At present cesium extraction is mainly concentrated from orebody minerals, but liquid minerals will become the focus of future development. The extraction process mainly includes acid leaching, alkali decomposition, ion exchange and precipitation. In order to ensure the sustainable and healthy development of China’s cesium resource industry chain, suggestions are put forward to strengthen the global cesium resource industry and technical information exchange; improve the technical level of cesium resource mining, separation, metallurgy and deep processing and expand the application fields; encourage Chinese enterprises to participate in global mergers and acquisitions and layout of cesium metal industry chain.

Key words: Cs – deposit; key minerals; comprehensive utilization technology

引用格式:张晓伟,辛天宇,刘佳兴,欧阳江城,张万益,王红静. 全球铯矿资源现状及其综合利用技术分析[J]. 矿产保护与利用,2021,41(5):7 – 11.

ZHANG Xiaowei, XIN Tianyu, LIU Jiaying, OUYANG Jiangcheng, ZHANG Wanyi, WANG Hongjing. Analysis on the current situation of global cesium resources and its comprehensive utilization technology [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(5): 7 – 11.